

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 036 839 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**20.09.2000 Patentblatt 2000/38**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C11D 3/37**, C11D 17/00,  
C11D 17/06

(21) Anmeldenummer: **00103131.9**

(22) Anmeldetag: **16.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **17.03.1999 DE 19912031**

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Bertleff, Werner, Dr.  
68519 Viernheim (DE)**  
• **Ruchatz, Folker, Dr.  
67433 Neustadt (DE)**  
• **Baur, Richard, Dr.  
67112 Mutterstadt (DE)**  
• **Heinz, Robert  
67067 Ludwigshafen (DE)**  
• **Palm, Peter  
67229 Gerolsheim (DE)**

(54) **Kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend quervernetztes Polyvinylpyrrolidon und dessen Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser, wobei die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm aufweisen, ein Verfahren zur Herstellung der kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel sowie die kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel selbst.

**EP 1 036 839 A2**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser, wobei die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm aufweisen, ein Verfahren zur Herstellung der kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, sowie die kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel selbst.

[0002] Kompakte Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen werden mit Hilfe unterschiedlicher Agglomerierungs-, Kompaktierungs- oder Tablettierungstechnologien hergestellt. Im Fall von Wasch- und Reinigungsmittelkompaktprodukten, die beispielsweise in Form von Tabletten vorliegen, ist es schwierig, die Balance zwischen ausreichender Festigkeit und hinreichend rascher Auflösung bzw. raschem Zerfall bei der Einwirkung von Wasser herzustellen. So müssen beispielsweise Waschmitteltabletten, die in die Einspülkammer der Waschmaschine dosiert werden, beim Zusammenbringen mit Wasser innerhalb eines Zeitraums von weniger als einer Minute zerfallen. Bei einem leichten Kompaktierungsgrad von Waschmitteltabletten wird zwar eine zufriedenstellende Zerfallsgeschwindigkeit bei der Anwendung erreicht, jedoch oftmals nicht die gewünschte Bruchhärte bzw. Abriebfestigkeit. So hergestellte Tabletten weisen nur eine geringe Bruchfestigkeit auf und neigen zum Abbröckeln und zerbrechen beim Transport. Auf der anderen Seite führt ein zu starkes Kompaktieren oder Pressen bei der Herstellung von Waschmitteltabletten zu unbefriedigend langen Zerfalls- bzw. Auflösezeiten der Waschmitteltabletten bei der Anwendung.

[0003] Kompakte bzw. ultrakompakte Wasch- und Reinigungsmittel sind bekannt, vgl. EP-A-340013, EP-A-0518888, DE-A-19649560 und DE-A-19649565. Um die Lösegeschwindigkeit von teilchenförmigen Waschmittelformulierungen zu verbessern, verwendet man als Löslichkeitserhöhende Zusätze beispielsweise Copolymerisate aus hydrophoben und hydrophilen Monomeren, z.B. Copolymerisate aus Styrol und Acrylsäure, vgl. WO-A-97/46657. Gemäß den Angaben der WO-A-97/46529 verwendet man zur Erhöhung der Lösegeschwindigkeit von teilchenförmigen Waschformulierungen beispielsweise Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Polyole.

[0004] Aus der Technologie der pharmazeutischen Tablettenherstellung sind zahlreiche Möglichkeiten bekannt, Tabletten gewünschter Festigkeit und Zerfallszeit herzustellen. Als hauptsächlich wirksame Mechanismen, die den Zerfall von Tabletten bewirken, werden die Netzung, Kapillareffekte (Wicking) und Quellung beschrieben, vgl. Drug Development and Industrial Pharma, Band 6 (5) 511-536 (1980). Unter den beschriebenen Produkten, die zu einer verbesserten Löslichkeit von Tabletten führen, werden auch chemisch vernetzte, quellende Produkte wie mikrokristalline vernetzte Carboxymethylcellulose, vernetzte Na-Carboxymethylstärke oder vernetztes Polyvinylpyrrolidon (siehe auch Volker Bühler, Kollidon - Polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry, BASF August 1993, S. 156 f.) genannt.

[0005] Aufgrund des Anteils von nichtionischen Tensiden und anderen niedrigschmelzenden wachsartigen, plastisch verformbaren Massen in Waschmitteln ist der Zusatz von Tablettensprengmitteln, welche aus der Pharmazie bekannt sind, zu kompakten Wasch- und Reinigungsmitteln, speziell bei kompakten Waschmitteln zum Waschen von Wäsche selten erfolgreich.

[0006] Es ist bekannt, daß kompakte Wasch- und Reinigungsmittel (wasch- und reinigungsaktive Formkörper) eine erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit aufweisen, wenn sie Sprengmittel, welche aus der Pharmazie bekannt und in der Lage sind, die Porosität bzw. Kapillarität der Formkörper zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, in einer speziellen, granulierten Form enthalten (DE 197 10 254 A1).

[0007] Die auf diese Weise hergestellten kompakten Wasch- und Reinigungsmittel zeigen zwar eine erhöhte, aber eine noch nicht ausreichend hohe Zerfallsgeschwindigkeit, insbesondere bei kompakten Wasch- und Reinigungsmitteln die, die zur Erhöhung der Form- und Bruchfestigkeit mit höheren Preßdrücken verdichtet wurden. Ferner weisen die auf diese Weise hergestellten kompakten Wasch- und Reinigungsmittel den Nachteil auf, daß das Sprengmittel vor der Kompaktierung in einem aufwendigen Verfahrensschritt in eine granuliert Form überführt werden muß.

[0008] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Additive zur Verfügung zu stellen, die die Zerfallsgeschwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln weiter erhöhen und die die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser, wobei die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm aufweisen.

[0010] Unter kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln werden erfindungsgemäß wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspültabletten, Bleichmitteltabletten, Fleckensalzttabletten oder Wasserenthärtungstabletten, insbesondere Waschmitteltabletten für Wäsche für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, verstanden. Der Begriff **WARNING! FF 3.1 \*\*** "Formkörper" ist nicht auf die Tablettenform beschränkt. Prinzipiell ist jede Raumform, wie beispielsweise Tabletten, Kugeln, Stränge, Ringe, Riegel oder Schuppen möglich, die den Ausgangsstoffen gegebenenfalls aufgrund eines äußeren Behältnisses aufgezwungen werden kann.

**[0011]** Unter quervernetztem Polyvinylpyrrolidon wird vorzugsweise das als Tablettensprengmittel in der Pharmaindustrie verwendete quervernetzte Polyvinylpyrrolidon, wie beispielsweise Kollidon CL<sup>(R)</sup> oder Luvicross<sup>(R)</sup> (Handelsname der BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, siehe Volker Bühler, Kollidon - Polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry, BASF August 1993, S. 156 f.) verstanden.

**[0012]** Die Partikel des verwendeten, quervernetzten Polyvinylpyrrolidons weisen eine Korngröße von 50 bis 400 µm, vorzugsweise 80 bis 300 µm, auf.

**[0013]** Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon, wobei die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm, vorzugsweise 80 bis 300 µm, und mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 Gew.-% der Partikel eine Korngröße kleiner 200 µm aufweisen.

**[0014]** Zur bevorzugten Herstellung dieser Korngrößenverteilung werden die, in an sich bekannter Weise mit breiter Korngrößenverteilung, durch Polymerisation, wie beispielsweise Popcorn-Polymerisation und Trocknung herstellbaren Polyvinylpyrrolidonfestkörper (Kollidon CL<sup>®</sup> oder Luvicross<sup>®</sup>) direkt und ohne weitere Granulierungsschritte durch entsprechendes Klassieren, wie beispielsweise durch Sieben oder Sichten getrennt und so die Korngrößenverteilung eingestellt. Die Trocknung erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Walzentrocknung.

**[0015]** Ferner betrifft die Erfindung kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, wobei sie das vorstehend erwähnte quervernetzte Polyvinylpyrrolidon in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser enthalten.

**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons dabei entsprechend ihrer bevorzugten Verwendung eine Korngröße von 50 bis 400 µm und mindestens 10 Gew.-% der Partikel eine Korngröße kleiner 200 µm auf.

**[0017]** Kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel wurden bereits vorstehend erklärt. Bevorzugte kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel sind Formkörper, die sich zum Waschen von Wäsche eignen, also kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, die neben der erfindungsgemäßen Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon die üblichen Inhaltsstoffe von Waschmitteln für Wäsche enthalten.

**[0018]** Die erfindungsgemäßen kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel werden in an sich bekannter Weise durch Informbringen, insbesondere durch Kompaktieren oder Verdichten, vorzugsweise durch Verpressen der pulverförmigen Bestandteile (Quervernetztes Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel und übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern) hergestellt **[\*\* WARNING! FF 3.1 \*\*]** Tablettierung: Stand der Technik", SÖFW-Journal, 1996, 122. Jahrgang., S. 1016-1021).

**[0019]** Übliche Inhaltsstoffe von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln sind beispielsweise ionische, nichtionische, kationische, amphotere und zwitterionische Tenside, anorganische und organische, wasserlösliche oder wasserunlösliche Buildersubstanzen und Cobuilder, Bleichmittel, insbesondere Peroxybleichmittel, aber auch Aktivchlorverbindungen, welche vorteilhafterweise umhüllt sind, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, optische Aufheller, Substanzen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern, sogenannte soil repellents, sowie übliche anorganische Salze wie Sulfate und organische Salze wie Phosphonate, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe oder Korrosionsinhibitoren.

**[0020]** Bevorzugte Waschmittel sind sogenannte Kompaktwaschmittel, die als Inhaltsstoffe mindestens ein Tensid und mindestens einen Builder enthalten.

**[0021]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel wird das vorstehend erwähnte quervernetzte Polyvinylpyrrolidon, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des hergestellten wasch- und reinigungsaktiven Formkörpers, den pulverigen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern oder deren pulverförmigen Vorstufen bzw. Teilkomponenten zur Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit vor dem abschließenden Kompaktierungs- oder Tablettierungsschritt zugesetzt. Die pulverigen, üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern, deren Vorstufen bzw. Teilkomponenten liegen beispielsweise als Pulver, Granulat oder in Form von Strängen vor. Sie haben Teilchengrößen in dem Bereich von beispielsweise 200 µm bis 3 mm, vorzugsweise 250 µm bis 2 mm.

**[0022]** Nach dem Mischen der pulverigen, üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern bzw. ihrer Teilkomponenten mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden quervernetzten Polyvinylpyrrolidon erfolgt, ggf. nach weiteren Mischschritten, eine Verarbeitung der Mischung zu aggregierten, kompakten Formkörpern unter Erhöhung der Dichte, z.B. durch Extrudieren oder Verpressen der Mischung. Man erhält so beispielsweise Tabletten, Kugeln, Stränge, Ringe oder Schuppen. Man kann die Mischung dabei vorteilhaft so portionieren, daß man z.B. Tabletten oder Kugeln in einer solchen Größe herstellt, daß für einen Waschgang in einer Waschmaschine beispielsweise nur ein bis drei Tabletten oder Kugeln erforderlich sind. Der Durchmesser der Formkörper aus den konfektionierten Mischungen beträgt beispielsweise 1 bis 50 mm, vorzugsweise 2 bis 35 mm.

**[0023]** Die erfindungsgemäße Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln führt zu einer beträchtlichen Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln beim Zusammenbringen mit Wasser. Auch bei bruchfesten, stark verdichteten Formkörpern wird innerhalb weniger Sekunden der Zerfall erreicht. Dadurch ist es nicht nur möglich die kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel mittels einer Dosiervorrichtung direkt in die wäßrige Flotte eines maschinellen Verfahrens zu geben sondern auch die kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel direkt in der Einspülrinne der handelsüblichen Haushaltsmaschinen, insbesondere der Waschgeräte, zu plazieren.

**[0024]** Die nachstehenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung

Beispiele 1 bis 4

**[0025]** Aus einem pulverförmigen, granulierten Waschmittel der unten angegebenen Zusammensetzung A (Schüttdichte ca. 770 g/l) und vernetztem Polyvinylpyrrolidon (Beispiel 1 und 2: Korngröße 80 bis 400 µm, Beispiel 3 und 4: Korngröße kleiner 100 µm) wurden in einem Mischer homogene Gesamtmischungen hergestellt, die jeweils mit einer in der Technik üblichen Exzenterpresse (Fa. Korsch, Typ EK 0 DMS) unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen zu Tabletten von ca. 3 g (Durchmesser 20 mm) verpreßt wurden. Die Mischungen enthielten jeweils 5 % des erfindungsgemäß zu verwendenden quervernetzten Polyvinylpyrrolidons. Die Tabletten wurden bezüglich des Auflösungsverhaltens in Wasser getestet (siehe Tabelle).

**[0026]** Die Härte der Tabletten wurde mit Hilfe eines Tablettentestgeräts der Fa. Kraemer, Darmstadt, bestimmt. Das Gerät mißt die horizontale Kraft, die erforderlich ist, um eine Tablette zu zerbrechen.

**[0027]** Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Zerfallzeit-Testgerät der Fa. Erweka benutzt. Dazu wurden die Tabletten in einem Zerfalltestkorb mit Siebboden in einem temperierten Wasserbad bewegt (30 Auf- und Abwärts-Bewegungen pro Minute mit einer Hubhöhe von 20 mm). Man bestimmte die Zeit, nach der sich kein Rückstand mehr auf dem Siebboden befand. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Waschmittel der Zusammensetzung A (alle Angaben in Gew.-%)	
Alkylbenzolsulfonat	8
Kalikokosseife	1,2
Nichtionisches Tensid	6 (1 Mol C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Fettalkohol, umgesetzt mit 7 Mol Ethylenoxid)
Zeolith A	35
Natriumcarbonat	8
Natriummetasilikat x 5,5 H <sub>2</sub> O	6
Natriumcitrat	4
Natriumpercarbonat	18
Tetraacetylenethyldiamin (TAED)	5
Komplexbildner	0,3 (Ethyldiamintetramethylenphosphonat)
Copolymer Acrylsäure/Maleinsäure 70:30, Molmasse 70000	4
Natriumsulfat	3
Übrige Bestandteile	2,5 (Duftstoffe, Schaumdämpfer, Enzyme, opt. Aufheller)
Schüttdichte ca. 770 g/l	
Teilchengröße ca. 700-1000 µm	

Vergleichsbeispiel 1 und 2

**[0028]** Zu Vergleichszwecken wurden aus dem pulverförmigen, granulierten Waschmittel A Tabletten von ca. 3 g

und einem Durchmesser von 20 mm hergestellt und bezüglich des Auflöseverhaltens in Wasser getestet (siehe Tabelle). Die Bestimmung der Meßwerte erfolgte analog zu den Beispielen 1 bis 4

Eigenschaften der Waschmitteltabletten					
Beispiel	Waschmittel A mit PVP der Korngröße	Preßkraft in kN	Preßdruck in MPa	Bruchkraft in N	Auflöseverhalten in Minuten
1	80 bis 400 µm	6,48		< 3	< 5 Sekunden
2	80 bis 400 µm	29,41		12	< 10 Sekunden
3	< 100 µm	5,98		< 3	30 Minuten
4	< 100 µm	26,39		14	30 Minuten
Vergleichsbeispiel 1	ohne Zusatz von PVP	4,09	13	8	> 30 Minuten
Vergleichsbeispiel 2	ohne Zusatz von PVP	7,97	25	11	> 30 Minuten

**[0029]** Es ist deutlich zu sehen, daß durch Zusatz des erfindungsgemäß zu verwendenden quervernetzten Polyvinylpyrrolidons, wobei die Partikel eine Korngröße von 80 bis 400 µm aufweisen, ein deutlich schnellerer Zerfall der Waschmitteltabletten bei deutlich höherer Bruchfestigkeit erreicht wird.

#### Patentansprüche

- Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm aufweisen.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße kleiner 200 µm aufweisen.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel direkt durch Klassieren der aus der Polymerisation und Trocknung erhaltenen Polyvinylpyrrolidonfestkörper erhalten werden.
- Kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie quervernetztes Polyvinylpyrrolidon in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-% zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser enthalten, wobei die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm und mindestens 10 Gew.-% der Partikel eine Korngröße kleiner 200 µm aufweisen.
- Verfahren zur Herstellung von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln, enthaltend quervernetztes Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man quervernetztes Polyvinylpyrrolidon in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, wobei die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm und mindestens 10 Gew.-% der Partikel eine Korngröße kleiner 200 µm aufweisen mit den pulverförmigen Inhaltsstoffen von Waschmitteln vermischt und anschließend das Gemisch durch Verdichten in eine kompakte Form überführt.